

L52 ANSWER 24 OF 25 JAPIO COPYRIGHT 2001 JPO
AN 1993-239392 JAPIO
TI WATER-BASED INK COMPOSITION FOR INK JET
IN ISHII KEIZO; OKADA HIDEKAZU; OIWA MASANORI; MURAMOTO HISAICHI; ISHIKURA SHINICHI
PA NIPPON PAINT CO LTD, JP (CO 359586)
PI ~~JP 05239392 A~~ 19930917 Heisei
AI JP1992-81717 (JP04081717 Heisei) 19920302
SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Unexamined Applications, Section: C, Sect. No. 1146, Vol. 17, No. 7, P. 116 (19931222)
IC ICM (5) C09D011-00
ICS (5) C09D011-10; (5) C09D011-10
AB PURPOSE: To obtain the subject composition, composed of a colored emulsion prepared by emulsifying a mixed liquid comprising a solution of a specific water-dispersible resin in a nonaqueous solvent with a solution of a sparingly water-soluble dye, etc., in an aqueous medium without causing bleeding, and excellent in water, wetting and light resistance and brightness.
CONSTITUTION: The objective composition is composed of a colored emulsion obtained by emulsifying a mixed liquid comprising a solution of a water-dispersible resin prepared by reacting a resin having carboxyl group and a nonionic hydrophilic group in the molecule with polyethylene glycol having hydroxyl groups at the terminals and opening the acid anhydride ring in a nonaqueous solvent with a solution or a dispersion of a sparingly water-soluble dye in an aqueous medium.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-239392

(43)公開日 平成5年(1993)9月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
11/10	P T F	7415-4 J		
	P T K	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平4-81717	(71)出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22)出願日	平成4年(1992)3月2日	(72)発明者	石井 敬三 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72)発明者	岡田 英積 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72)発明者	大岩 正則 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(74)代理人	弁理士 赤岡 迪夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット用水性インク組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 インクジェット式プリンターに使用する水性インク組成物を提供する。

【構成】 水難溶性の染料を水分散性樹脂の非水溶媒溶液に溶解または分散して着色し、着色した樹脂溶液を水性媒体中に乳化して製造する。

【効果】 染料の担持量を多くすることもでき、記録紙に適用したときにじみがなく、乾燥後の記録像は耐水性、耐湿潤性にすぐれている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子内にカルボキシル基とノニオン親水基を有する水分散性樹脂の非水溶媒溶液と水難溶性染料の溶液または分散液との混液を水性媒体中に乳化した着色エマルジョンよりなるインクジェット用水性インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】技術分野

本発明は、プリンターまたはプロッターにおいて記録紙に文字等の像を記録するためのインクジェット用水性インク組成物に関する。

【0002】背景技術

インクジェット用インクに要求される性能としては、

(1) プリンターの停止期間中でもインク噴射ノズルを詰まらせないこと、(2) 記録紙へ適用した時にじまないこと、(3) 長期間安定であること、(4) 印字後速乾性であること、(5) 記録像が耐水性、耐湿潤性であること、(6) 記録像が鮮映性にすぐれ、耐光性であること、(7) 安全、無臭性であること等である。

【0003】これまでインクジェット用インクとしては水溶性染料を着色成分とする水性インクが使用されて来た。しかしながらこれらインクは記録紙に適用した時にじみ易く、また乾燥後の記録像も耐水性、耐湿潤性に乏しいなどの欠点がある。

【0004】そこで例えば特開昭62-172076は水性媒体中の水不溶性ポリマーの懸濁液へ油溶性染料の溶液を加え、拡散によりポリマー粒子を油溶性染料で含浸した水性インクを提案している。しかしながら拡散によりポリマー粒子が担持できる染料の量は限られており、着色が不十分になり易い。

【0005】本発明はポリマー粒子による染料の担持量を実質上任意に増すことができ、他の要求される性能をも満足させる新しいタイプのインクジェット用水性インク組成物を提供する。

【0006】本発明の概要

本発明は、分子内にカルボキシル基とノニオン親水基を有する水分散性樹脂の非水溶媒溶液と水難溶性染料の溶液または分散液の混液を水性媒体中に乳化した着色エマルジョンよりなるインクジェット用水性インク組成物に関する。

【0007】分子内にカルボキシル基とノニオン親水基を有する水分散性樹脂は、例えば酸無水物構造を有する樹脂に末端にヒドロキシ基を有するポリエチレングリコールを反応させ、酸無水物環を開環して得られる。着色エマルジョンの粒径は0.5μ以下であることが好ましい。

【0008】水難溶性染料は前記水分散性樹脂および有機溶媒に可溶であることが好ましく、従って前記樹脂エマルジョンによる染料の担持量の限界は染料の溶解度によって支配されるが、可溶化剤を併用することによって

担持量をさらに増すことも可能である。

【0009】前記樹脂は、親水基であるカルボキシル基を有することにより水性媒体中で安定なエマルジョンを形成することができ、またノニオン基は貯蔵中やプリンター停止期間中ノズル内でインクの乾固を防止するのに役立つ。

【0010】好ましい実施態様

分子内にカルボキシル基とノニオン親水基を有する水分散性樹脂は既に知られているか、またはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリブタジエン、スチレン無水マレイン酸共重合体等をベースにして変性してつくることができる。ここでノニオン親水基とは、ヒドロキシ基、カルバモイル(アミド)基、エーテル基などを指す。例えばポリオキシエチレンポリエーテルをポリオール成分とする末端カルボキシル基ポリエステルは本来分子内にカルボキシル基とノニオン親水基を有する樹脂である。(メタ)アクリル酸のようなカルボキシル基含有モノマーと、(メタ)アクリルアミドや2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのようなアミド基またはヒドロキシ基含有モノマーを含むアクリル樹脂もカルボキシル基とノニオン親水基を持っている樹脂である。これらの樹脂が水溶性でなく、水分散性(自己乳化性)であるためには、樹脂は疎水性基を持っていないなければならない。疎水性基は樹脂が元来持っているアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基のような炭化水素鎖によって提供される。好ましい水分散性樹脂は、スチレン無水マレイン酸共重合体やマレイン化ポリブタジエンのような酸無水物構造を含んでいる疎水性樹脂と末端にヒドロキシ基を有するエチレングリコール誘導体(例えばモノラウリン酸エステル、モノラウリルエーテル、モノニルフェニルエーテル等のモノ脂肪酸エーテル、モノ脂肪アルコールエーテル、モノアルキルフェニルエーテル等)を反応させ、酸無水物環を開裂して遊離カルボキシル基とノニオン親水基を同時に樹脂骨格へ導入することによって製造される。また、樹脂が本来持っているアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基の官能基を利用してノニオン親水基および/またはカルボキシル基を導入することができる。樹脂の数平均分子量は1,000~100,000の範囲にあることが好ましい。

【0011】本発明の水性インク組成物に用いられる染料は水不溶性染料である限り任意のものを用いることができる。その色も任意であるが、黒、黄、赤、青は実用上必要である。好ましくは染料は油溶性染料であり、水分散性樹脂と共に適当な水不混和性溶媒中で溶液をつくることのできる染料がよい。黒色染料としては例えばニグロシンが用いられる。

【0012】本発明の水性インク組成物は、前記水分散性樹脂溶液と染料溶液との混合液を水性媒体中に乳化してつくることのできる。エマルジョンの連続相は水や、

水とジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールのような水混和性有機溶媒との混合物である。このエマルジョンは必要に応じ分散剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、消泡剤、防カビ剤、pH調整剤などの慣用の添加剤を含むことができる。

【0013】水性インク組成物はインクジェット用インクとして使用するのに適した粘度や表面張力等を持つべきであり、例えば粘度1〜50cps、好ましくは1〜15cps、表面張力30〜60ダイン/cmに調節される。またエマルジョンの粒子径は0.5μ以下、特に0.2μ以下であることが好ましい。

【0014】本発明をより良く理解し得るように、以下に実施例および比較例を示すが、本発明はこれらに限定されない。実施例および比較例中「部」および「%」は重量基準による。

【0015】実施例（変成ブタジエン樹脂によるニグロシン色素分散インク）

攪拌加熱装置、温度計、窒素導入管および冷却管を備えた反応容器に、ポリブタジエン（クラレ社製「LIR-300」；分子量約45000）450部、キシレン50部、無水マレイン酸30部及びN-フェニル（1,3-ジメチルブチル）-p-フェニルジアミン（大内新興化学工業社製「NOCRAC6C」）1部を仕込み、窒素気流下において190℃で6時間反応を行った。

【0016】得られたマレイン化ポリブタジエンにさらにエチレングリコールモノブチルエーテル26部、ポリ

エチレンオキサイドモノラウリルエーテル（花王社製「エマルゲン109P」）58部、N,N-ジメチルベンジルアミン3部及びキシレン330部を仕込み、さらに130℃で30分間反応を行った。得られた樹脂は、固形分濃度60%、GPCによる数平均分子量が56,400及び樹脂固形分酸価38であった。

【0017】上記変成樹脂446部にオレイン酸54部、ジメチルエタノールアミン26部、ブタノール20部及びニグロシン54部の混合液に脱イオン水800部、ジエチレングリコール100部、ジエチレングリコールモノメチルエーテル50部を加え、高速攪拌機により分散した後、1μのメンブランフィルターで2回濾過した後、真空ポンプで脱気処理してインク組成物とした。

【0018】比較例
ダイレクトブラック-19 50部に脱イオン水800部、ジエチレングリコール100部、ジエチレングリコールモノメチルエーテル50部を加え十分に混合し、1μのメンブランフィルターで2回濾過した後、真空ポンプで脱気処理してインク組成物とした。

【0019】実施例及び比較例のインク組成物を、市販のピエゾ振動子によってキंकを吐出させるインクオンデマン型プリンターに仕込み印字テストを行った。結果を表1に示す。

【0020】
【表1】

表 1

	長期保存性	吐出安定性	解像度
実施例	○	○	○
比較例	○	△	×

【0021】評価方法

(1) インクの長期保存性；インクをガラス容器に密封し、50℃で6ヶ月間保存し沈降物の析出の有無を目視で評価した。

(2) 吐出安定性；1カ月の稼働により安定性（ノズル詰まりの程度）を調べた。

(3) 解像度；プリントテスト出力漢字（24×24ドット）のつぶれの程度を目視比較した。

フロントページの続き

(72)発明者 村本 寿市
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 石倉 慎一
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

45